

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

- PUBLICATION NUMBER : 10168328  
PUBLICATION DATE : 23-06-98

APPLICATION DATE : 13-12-96  
APPLICATION NUMBER : 08352732

APPLICANT : SHOWA DENKO KK;

INVENTOR : YAMAGUCHI TETSUHIKO;

INT.CL. : C08L101/12 C08L 33/26 H01B 1/12 H01M 10/40 // H01M 6/18

TITLE : ELECTROCONDUCTIVE POLYMER COMPOSITE MATERIAL

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an electroconductive polymer composite material excellent in processability and mechanical properties without requiring any electroconducting treatment such as an (electric) or chemical doping by including a specific self-doping type electroconductive polymer and an N-vinylcarboxylic amide-based polymer.

SOLUTION: This composite material is composed of (A) a self-doping type electroconductive polymer such as poly(5-sulfoisothianaphthene-1,3-diyl) containing a Broensted acid group such as sulfonic acid (sulfonate) group having a dopant ability in a molecule and (B) an N-vinylcarboxylic amide-based polymer containing a copolymer structure with acrylic acid (or alkali metal salt). Preferably, a self-doping type electroconductive polymer composite thin film is produced by applying a solution of the electroconductive polymer composite material on the surface of a substrate.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-168328

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月23日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I
C 0 8 L 101/12		C 0 8 L 101/12
33/26		33/26
H 0 1 B 1/12		H 0 1 B 1/12 E
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40
// H 0 1 M 6/18		6/18 E
審査請求 未請求 請求項の数 7 F D (全 14 頁)		

(21) 出願番号 特願平8-352732

(22) 出願日 平成 8 年(1996)12月13日

(71) 出願人 000002004

昭和電工株式会社

東京都港区芝大門 1 丁目13番 9 号

(72) 発明者 齊田 義弘

千葉県千葉市緑区大野台 1 - 1 - 1 昭和電  
工株式会社総合研究所内

(72) 発明者 池ノ上 芳章

千葉県千葉市緑区大野台 1 - 1 - 1 昭和電  
工株式会社総合研究所内

(72) 発明者 山口 哲彦

神奈川県川崎市川崎区扇町 5 - 1 昭和電工  
株式会社化学品研究所内

(74) 代理人 弁理士 菊地 精一

(54) 【発明の名称】 導電性高分子複合体

(57) 【要約】

【課題】 自己ドーブ型導電性高分子であって、化学ドーピングや電気化学ドーピングなどの導電化処理を必要とせずに、その導電性を低下させることなく、加工性並びに機械的性質を改善した自己ドーブ型導電性高分子複合体の提供。

【解決手段】 分子内に、ドーバント能を持つブレンステッド酸基を有する自己ドーブ型導電性高分子およびN-ビニルカルボン酸アミド系ポリマーよりなる導電性高分子複合体及び該導電性高分子を含む溶液または該高分子マイクロゲルを含む導電性マイクロゲル分散体及びN-ビニルカルボン酸アミド系ポリマーを含む溶液を複合してなる記載の導電性高分子複合体。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 分子内に、ドーパント能を持つブレンステッド酸基を有する自己ドーブ型導電性高分子およびN-ビニルカルボン酸アミド系ポリマーよりなることを特徴とする導電性高分子複合体。

【請求項2】 分子内に、ドーパント能を持つブレンステッド酸基を有する自己ドーブ型導電性高分子を含む溶液およびN-ビニルカルボン酸アミド系ポリマーを含む溶液を複合してなる請求項1記載の導電性高分子複合体溶液。

【請求項3】 分子内に、ドーパント能を持つブレンステッド酸基を有する自己ドーブ型導電性高分子のマイクロゲルを含む導電性マイクロゲル分散体およびN-ビニルカルボン酸アミド系ポリマーを複合してなる請求項1記載の導電性高分子複合体。

【請求項4】 N-ビニルカルボン酸アミド系ポリマーが、アクリル酸もしくはそのアルカリ金属塩との共重合体構造を含む請求項1～3のいずれかに記載の導電性高分子複合体。または、『N-ビニルカルボン酸アミド系ポリマーが、N-ビニルカルボン酸アミドまたはN-ビニルカルボン酸アミドとアクリル酸またはそのアルカリ金属塩との共重合体である請求項1～3のいずれかに記載の導電性高分子複合体。』

【請求項5】 請求項1～3のいずれかに記載のブレンステッド酸基が、スルホン酸基もしくはその塩である導電性高分子複合体。

【請求項6】 請求項2記載の導電性高分子複合体溶液を基材表面に塗布することを特徴とする自己ドーブ型導電性高分子複合体薄膜の製造方法。

【請求項7】 成形型に、N-ビニルカルボン酸アミド系ポリマーの粉体を入れ、これに自己ドーブ型導電性高分子の溶液を配合し、吸収膨潤させることと特徴とする自己ドーブ型導電性高分子複合体成形体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、分子内にドーパント能を持つブレンステッド酸基を有する自己ドーブ型の導電性高分子化合物複合体に関する。更に詳しくは、本発明は電気、電子工業の分野において、加工的要求度が高い電極、センサー、エレクトロニクス表示素子、非線形光学素子、光電変換素子、帯電防止剤、固体電解質ほか、各種導電材料あるいは光学材料として用いるのに適した安定な自己ドーブ型導電性高分子化合物の複合体に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 $\pi$ 電子共役系の発達した重合体は、導電性のみならず金属/半導体転移における状態変化などの特異な物性のために、工業的に注目され多くの研究がなされてきた。特にポリアセチレンやポリチオフェン、ポリピロール、ポリパラフェニレン等の多くの導電性高分子

は、剛直な主鎖骨格のため不溶不融である(Sotheim著、“Handbook of Conducting Polymers”誌、Mercer Dekker社発行、1986年)が、その側鎖にアルキル基等の置換基を導入した重合体は可溶性となり、その易加工性のため工業的に注目されてきている。具体的な例としては、ポリチオフェン環の側鎖に長鎖アルキル基を導入して有機溶媒に可溶とした重合体(K. Jenら、Journal of Chemical Society, Chemical Communication誌、1346頁、1986年)や、アルキルスルホン酸基を導入して水溶性を付与した重合体(A. O. Patilら、Journal of American Chemical Society誌、109巻、1858頁、1987年)などが知られている。

【0003】後者の例は、水溶性の自己ドーブ型ポリマーとして知られ、一般にはブレンステッド酸基が $\pi$ 電子共役系ポリマーの主鎖に直接、またはスペーサーを介して間接的に共有結合されており、外来ドーパントの寄与なしに導電状態を示す点でも注目されてきた。このような例の報告としては他にも、E. E. Havingaらのポリチオフェン誘導体やポリピロール誘導体(Polymer Bulletin誌、18巻、277頁、1987年)、Aldissiのポリチオフェン誘導体やポリピロール誘導体(米国特許4,880,508号)、ポリアニリン芳香環に置換基としてカルボン酸基を共有結合させた重合体(特許公表公報平1-500835号)、ピロールのN位にプロパンスルホン酸基が置換した重合体(Journal of Chemical Society, Chemical Communication誌、621頁、1987年)、N位にプロパンスルホン酸基が置換したポリアニリン重合体(Journal of Chemical Society, Chemical Communication誌、180頁、およびSynthetic Metal誌、31巻、369頁、1989年)、芳香環に直接スルホン酸基が置換したポリアニリン誘導体(Journal of American Chemical Society誌、112巻、2800頁、1990年)、スルホン酸基を置換したイソチアナフテン重合体(特開平6-49183号公報および特開平7-48436号公報)などが製造法とともに開示されている。

【0004】前記、ブレンステッド酸基が、 $\pi$ 電子共役系ポリマーの主鎖に直接またはスペーサーを介して間接的に共有結合した自己ドーブ型ポリマーは、分子内に潜在的にドーパントとなり得るブレンステッド酸基を含んでいるので、外来ドーパントの寄与なしに安定な導電状態を示すこと、時間の経過によってドーパントが大気中に揮散することがなく電導度の安定性に優れてこと、水溶性であること、容易に薄膜化できその導電性は長期間

にわたって安定であることなどから工業的に多くの利点がある。またこの自己ドーピング型導電性高分子は、親油性成分の $\pi$ 電子共役系主鎖構造と親水性成分のイオン性置換基を側鎖に有することから、高分子電解質としての応用についても期待されている。

【0005】しかしながら、自己ドーピング型導電性高分子はそれ自体では機械的特性（柔軟性、可撓性、平滑性等）に乏しいことが知られており、種々の親水性高分子と複合体化することによって機械的特性を向上させる試みがなされている（特開昭63-39916号公報、特開平6-145386号公報および特開平7-118524号公報）。特開昭63-39916号公報にはチオフェン環を $\pi$ 電子共役系主鎖に持つ自己ドーピング型の導電性高分子を、ポリビニルアルコールと高分子複合体とすることにより、機械的特性の改善された化学ドーピングおよび脱ドーピングの可能なポリマー複合体が提供されることが開示されている。しかしながら、自己ドーピング型導電性高分子は、ポリビニルアルコールと複合体とすることによって脱ドーピングし導電性が初期値と比べて4桁程度低下することが知られていた（Macromolecules誌、29巻、4919頁、1996年）。それ故、化学ドーピングや電気化学ドーピング等の導電化処理を新たに施す必要のない複合体を提供するという改善の余地が残されていた。

#### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、自己ドーピング型導電性高分子であって、化学ドーピングや電気化学ドーピングなどの導電化処理を必要とせず、その導電性を低下させることなく、加工性並びに機械的性質を改善した自己ドーピング型導電性高分子複合体の開発を目的とする。

#### 【0007】

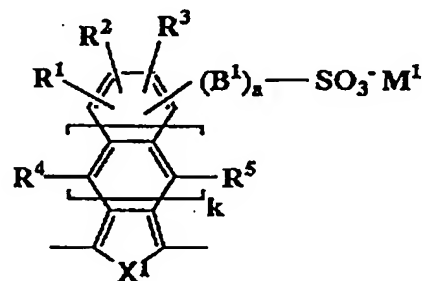
【課題を解決するための手段】本発明は、（1）分子内に、ドーパント能を持つブレンステッド酸基を有する自己ドーピング型導電性高分子およびN-ビニルカルボン酸アミド系ポリマーよりなる導電性高分子複合体、（2）分子内に、ドーパント能を持つブレンステッド酸基を有する自己ドーピング型導電性高分子を含む溶液およびN-ビニルカルボン酸アミド系ポリマーを含む溶液を複合してなる（1）記載の導電性高分子複合体溶液、（3）分子内に、ドーパント能を持つブレンステッド酸基を有する自己ドーピング型導電性高分子のミクロゲルを含む導電性ミクロゲル分散体およびN-ビニルカルボン酸アミド系ポリマーを複合してなる（1）記載の導電性高分子複合体、（4）N-ビニルカルボン酸アミド系ポリマーが、ポリアクリル酸もしくはそのアルカリ金属塩との共重合体構造を含む（1）～（3）のいずれかに記載の導電性高分子複合体、（5）（1）～（3）のいずれかに記載のブレンステッド酸基が、スルホン酸基もしくはその塩である導電性高分子複合体、（6）（2）記載の導電性高分子

複合体溶液を基材表面に塗布する自己ドーピング型導電性高分子複合体薄膜の製造方法、および（7）成型型に、N-ビニルカルボン酸アミド系ポリマーの粉体を入れ、これに自己ドーピング型導電性高分子の溶液を配合し、吸収膨潤させる自己ドーピング型導電性高分子複合体成形体の製造方法を開発することにより上記の目的を達成した。

#### 【0008】

【発明の実施の形態】本発明において、ブレンステッド酸基とは、酸塩基反応においてプロトンを放出する能力を有する官能基のことを言い、例えば、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{CO}_2\text{H}$ 、 $-\text{H}_2\text{PO}_4$  等がある。ブレンステッド酸基を有する自己ドーピング型導電性高分子またはその塩の好ましい具体例として、下記一般式（1）～（7）で表される化学構造のうち、少なくとも1つを繰り返し単位として含む化合物を挙げることができる。

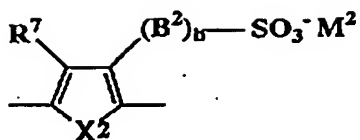
#### 【化1】



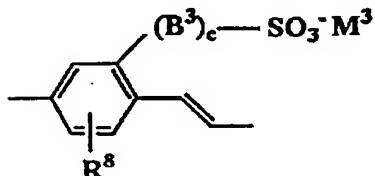
【0009】（式中、 $R^1 \sim R^5$  は、それぞれ独立にH、炭素数1乃至10の直鎖状もしくは分岐状の飽和または不飽和の炭化水素基、炭素数1乃至10の直鎖状もしくは分岐状の飽和または不飽和のアルコキシ基、水酸基、ハロゲン原子、または $\text{SO}_3^-M^1$  基を表し、 $M^1$  は、 $\text{H}^+$ 、アルカリ金属イオン、または第4級アンモニウムイオンを表す。 $R^1 \sim R^5$  が炭化水素基である時は該炭化水素鎖は互いに任意の位置で結合して、かかる基により置換を受けている炭素原子と共に、少なくとも1つ以上の飽和または不飽和の3～7員環の炭化水素環状構造を形成する二価鎖を少なくとも1つ以上形成してもよい。 $k$ は $X^1$  を構成員とする5員環と、 $(B^1)_a - \text{SO}_3^-M^1$  を有する芳香環の間に存在する縮合環の数を表し、0乃至3の整数値である。また、 $X^1$  はS、O、Se、Teまたは $\text{NR}^6$  を表し、 $R^6$ はH、水酸基、炭素数1乃至10の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、または炭素数6乃至10の置換もしくは非置換の芳香族炭化水素基を表す。 $B^1$  は炭素数1乃至10の直鎖状もしくは分岐状の飽和または不飽和の二価の炭化水素基であり、任意の位置にエーテル結合、カルボニル結合、エステル結合、スルホン酸エステル結合、アミド結合、スルホンアミド結合、チオエーテル結合、スルホン結合を含んでもよい。 $a$ は0または1である。）

#### 【0010】

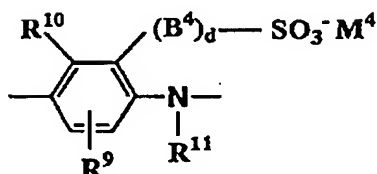
#### 【化2】



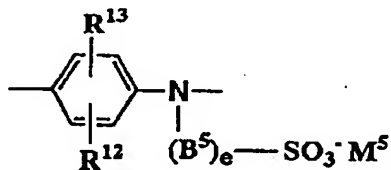
【化3】



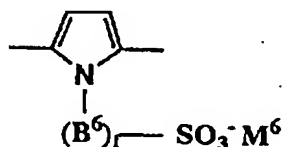
【化4】



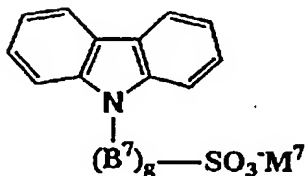
【化5】



【化6】



【化7】



【0011】(式中、 $R^7 \sim R^{12}$ は、それぞれ独立に、H、炭素数1乃至10の直鎖状もしくは分岐状の飽和または不飽和の炭化水素基、炭素数1乃至10の直鎖状もしくは分岐状の飽和または不飽和のアルコキシ基、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、またはアミノ基を表し、 $M^2 \sim M^7$ は、 $H^+$ 、アルカリ金属イオンまたは第4級アンモニウムイオンを表す。また、 $X^2$ はS、O、Se、Teまたは $NR^{14}$ を表し、 $R^{14}$ はH、水酸基、炭素数1乃至10の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、または炭素数6乃至10の置換もしくは非置換の芳香族炭

化水素基を表す。 $B^2 \sim B^7$ は炭素数1乃至10の直鎖状もしくは分岐状の飽和または不飽和の二価の炭化水素基であり、任意の位置にエーテル結合、カルボニル結合、エステル結合、スルホン酸エステル結合、アミド結合、スルホンアミド結合、チオエーテル結合、スルホン結合を含んでもよい。 $b, c, d, e, f, g$ は0または1である。)

【0012】前記一般式(1)において、 $R^1, R^2, R^3, R^4$ および $R^5$ の好ましい具体例としては、H(水素)、メチル基、エチル基、プロピル基、iso-プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、メトキシ基、エトキシ基等が挙げられる。また、カチオンである $M^1$ は $H^+, Li^+, Na^+, K^+$ 等のアルカリ金属イオン、 $NH_4^+$ または置換の第4級アンモニウムイオンである。好ましい置換アンモニウムイオンとして、 $NH(CH_3)_3^+, N(CH_3)_4^+, NH(C_2H_5)_3^+, N(C_2H_5)_4^+, N(C_6H_5)_4^+$ 等が挙げられる。 $X^1$ の有用な具体例はS(硫黄)、O(酸素)、NH、 $NCH_3$ である。

【0013】 $B^1 \sim B^4$ の好ましい具体例として、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、1,1-ジメチルエチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、ノニレン基、デシレン基、 $-O(CH_2)_2-$ 、 $-O(CH_2)_2O(CH_2)_2-$ 、 $-O(CH_2)_2O(CH_2)_2O(CH_2)_2-$ 、 $-S(CH_2)_2-$ 、 $-S(CH_2)_2S(CH_2)_2-$ 、 $-S(CH_2)_2S(CH_2)_2S(CH_2)_2-$ 、 $-C(=O)CH_2-$ 、 $-C(=O)CH_2CH_2-$ 、 $-C(=O)(CH_2)_3-$ 、 $-C(=O)(CH_2)_4-$ 、 $-C(=O)(CH_2)_5-$ 、 $-NHC(=O)CH_2-$ 、 $-NHC(=O)(CH_2)_2-$ 、 $-NHC(=O)(CH_2)_3-$ 、 $-NHC(=O)(CH_2)_4-$ 、 $-NHC(=O)(CH_2)_5-$ 、 $-OC(=O)CH_2-$ 、 $-OC(=O)(CH_2)_2-$ 、 $-OC(=O)(CH_2)_3-$ 、 $-OC(=O)(CH_2)_4-$ 、 $-OC(=O)(CH_2)_5-$ 、 $-(CH_2)_2-OC(=O)(CH_2)_2-$ 等が挙げられる。

【0014】前記一般式(2)~(7)において、 $R^7 \sim R^{13}$ の好ましい具体例としては、H(水素)、メチル基、エチル基、プロピル基、iso-プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、メトキシ基、エトキシ基等が挙げられる。また、カチオンである $M^2 \sim M^7$ は $H^+, Li^+, Na^+, K^+$ 等のアルカリ金属イオン、 $NH_4^+$ または置換の第4級アンモニウムイオンである。好ましい置換アンモニウムイオンとして、 $NH(CH_3)_3^+, N(CH_3)_4^+, NH(C_2H_5)_3^+, N(C_2H_5)_4^+, N(C_6H_5)_4^+$ 等が挙げられる。 $X^2$ の好ましい具体例はS(硫黄)、O(酸素)、NH、 $NCH_3$ である。

【0015】 $B^5 \sim B^7$  の好ましい具体例として、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、1,1-ジメチルエチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、ノニレン基、デシレン基、 $-C(=O)CH_2-$ 、 $-C(=O)CH_2CH_2-$ 、 $-C(=O)(CH_2)_3-$ 、 $-C(=O)(CH_2)_4-$ 、 $-C(=O)(CH_2)_5-$ 、 $-(CH_2)_2-OC(=O)(CH_2)_2-$ 等が挙げられる。

【0016】一般式(1)で表される化学構造の好ましい具体例としては、5-スルホイソチアナフテン-1,3-ジイル、5-スルホメチルイソチアナフテン-1,3-ジイル、5-(2'-スルホエチル)イソチアナフテン-1,3-ジイル、5-(3'-スルホプロピル)イソチアナフテン-1,3-ジイル、5-(4'-スルホブチル)イソチアナフテン-1,3-ジイル、5-(5'-スルホペンチル)イソチアナフテン-1,3-ジイル、5-(6'-スルホヘキシル)イソチアナフテン-1,3-ジイル、5-(7'-スルホヘプチル)イソチアナフテン-1,3-ジイル、5-(8'-スルホオクチル)イソチアナフテン-1,3-ジイル、5-(9'-スルホノニル)イソチアナフテン-1,3-ジイル、5-(10'-スルホデシル)イソチアナフテン-1,3-ジイル、5-スルホイソベンゾフラン-1,3-ジイル、5-スルホメチルイソベンゾフラン-1,3-ジイル、5-(2'-スルホエチル)イソベンゾフラン-1,3-ジイル、5-(3'-スルホプロピル)イソベンゾフラン-1,3-ジイル、5-(4'-スルホブチル)イソベンゾフラン-1,3-ジイル、5-(5'-スルホペンチル)イソベンゾフラン-1,3-ジイル、5-(6'-スルホヘキシル)イソベンゾフラン-1,3-ジイル、5-(7'-スルホヘプチル)イソベンゾフラン-1,3-ジイル、5-(8'-スルホオクチル)イソベンゾフラン-1,3-ジイル、5-(9'-スルホノニル)イソベンゾフラン-1,3-ジイル、5-(10'-スルホデシル)イソベンゾフラン-1,3-ジイル、5-スルホイソインドール-1,3-ジイル、5-スルホメチルイソインドール-1,3-ジイル、5-(2'-スルホエチル)イソインドール-1,3-ジイル、5-(3'-スルホプロピル)イソインドール-1,3-ジイル、5-(4'-スルホブチル)イソインドール-1,3-ジイル、5-(5'-スルホペンチル)イソインドール-1,3-ジイル、5-(6'-スルホヘキシル)イソインドール-1,3-ジイル、5-(7'-スルホヘプチル)イソインドール-1,3-ジイル、5-(8'-スルホオクチル)イソインドール-1,3-ジイル、5-(9'-スルホノニル)イソインドール-1,3-ジイル、5-(10'-スルホデシル)イソインドール-1,3-ジイル、6-スルホナフト[2,3-c]チオフエン-1,3-ジイル、6-スルホメチルナフト[2,3-c]チオフエン

-1,3-ジイル、6-(2'-スルホエチル)ナフト[2,3-c]チオフエン-1,3-ジイル、6-(3'-スルホプロピル)ナフト[2,3-c]チオフエン-1,3-ジイル、6-(4'-スルホブチル)ナフト[2,3-c]チオフエン-1,3-ジイル、6-(5'-スルホペンチル)ナフト[2,3-c]チオフエン-1,3-ジイル、6-(6'-スルホヘキシル)ナフト[2,3-c]チオフエン-1,3-ジイル、6-(7'-スルホヘプチル)ナフト[2,3-c]チオフエン-1,3-ジイル、6-(8'-スルホオクチル)ナフト[2,3-c]チオフエン-1,3-ジイル、6-(9'-スルホノニル)ナフト[2,3-c]チオフエン-1,3-ジイル、6-(10'-スルホデシル)ナフト[2,3-c]チオフエン-1,3-ジイル等、もしくはそれらのリチウム塩、ナトリウム塩、アンモニウム塩、メチルアンモニウム塩、エチルアンモニウム塩、ジメチルアンモニウム塩、ジエチルアンモニウム塩、トリメチルアンモニウム塩、トリエチルアンモニウム塩、テトラメチルアンモニウム塩、テトラエチルアンモニウム塩等を挙げることができる。

【0017】一般式(2)で表される化学構造の好ましい具体例としては、3-スルホチオフエン-2,5-ジイル、4-メチル-3-スルホチオフエン-2,5-ジイル、4-エチル-3-スルホチオフエン-2,5-ジイル、4-プロピル-3-スルホチオフエン-2,5-ジイル、4-ブチル-3-スルホチオフエン-2,5-ジイル、4-ペンチル-3-スルホチオフエン-2,5-ジイル、4-ヘキシル-3-スルホチオフエン-2,5-ジイル、4-メトキシ-3-スルホチオフエン-2,5-ジイル、4-エトキシ-3-スルホチオフエン-2,5-ジイル、3-スルホメチルチオフエン-2,5-ジイル、3-(2'-スルホエチル)チオフエン-2,5-ジイル、3-(3'-スルホプロピル)チオフエン-2,5-ジイル、3-(4'-スルホブチル)チオフエン-2,5-ジイル、3-(5'-スルホペンチル)チオフエン-2,5-ジイル、3-(6'-スルホヘキシル)チオフエン-2,5-ジイル、3-(7'-スルホヘプチル)チオフエン-2,5-ジイル、3-(8'-スルホオクチル)チオフエン-2,5-ジイル、3-(9'-スルホノニル)チオフエン-2,5-ジイル、3-(10'-スルホデシル)チオフエン-2,5-ジイル、3-スルホフラン-2,5-ジイル、4-メチル-3-スルホフラン-2,5-ジイル、4-エチル-3-スルホフラン-2,5-ジイル、4-プロピル-3-スルホフラン-2,5-ジイル、4-ブチル-3-スルホフラン-2,5-ジイル、4-ペンチル-3-スルホフラン-2,5-ジイル、4-ヘキシル-3-スルホフラン-2,5-ジイル、4-メトキシ-3-スルホフラン-2,5-ジイル、4-エトキシ-3-スルホフラン-2,5-ジイル、3-スルホメチルフラン

-2, 5-ジイル、3-(2'-スルホエチル)フラン  
 -2, 5-ジイル、3-(3'-スルホプロピル)フラン  
 -2, 5-ジイル、3-(4'-スルホブチル)フラン  
 -2, 5-ジイル、3-(5'-スルホペンチル)フラン  
 -2, 5-ジイル、3-(6'-スルホヘキシル)フラン  
 -2, 5-ジイル、3-(7'-スルホヘプチル)フラン  
 -2, 5-ジイル、3-(8'-スルホオクチル)フラン  
 -2, 5-ジイル、3-(9'-スルホノニル)フラン  
 -2, 5-ジイル、3-(10'-スルホデシル)フラン  
 -2, 5-ジイル、1-メチル-3-スルホピロール  
 -2, 5-ジイル、4-メチル-3-スルホピロール  
 -2, 5-ジイル、4-エチル-3-スルホピロール  
 -2, 5-ジイル、4-プロピル-3-スルホピロール  
 -2, 5-ジイル、4-ブチル-3-スルホピロール  
 -2, 5-ジイル、4-ペンチル-3-スルホピロール  
 -2, 5-ジイル、4-ヘキシル-3-スルホピロール  
 -2, 5-ジイル、4-メトキシ-3-スルホピロール  
 -2, 5-ジイル、4-エトキシ-3-スルホピロール  
 -2, 5-ジイル、3-スルホメチルピロール-2, 5-ジイル、3-(2'-スルホエチル)ピロール-2, 5-ジイル、3-(3'-スルホプロピル)ピロール-2, 5-ジイル、3-(4'-スルホブチル)ピロール-2, 5-ジイル、3-(5'-スルホペンチル)ピロール-2, 5-ジイル、3-(6'-スルホヘキシル)ピロール-2, 5-ジイル、3-(7'-スルホヘプチル)ピロール-2, 5-ジイル、3-(8'-スルホオクチル)ピロール-2, 5-ジイル、3-(9'-スルホノニル)ピロール-2, 5-ジイル、3-(10'-スルホデシル)ピロール-2, 5-ジイル等、もしくはそのリチウム塩、ナトリウム塩、アンモニウム塩、メチルアンモニウム塩、エチルアンモニウム塩、ジメチルアンモニウム塩、ジエチルアンモニウム塩、トリメチルアンモニウム塩、トリエチルアンモニウム塩、テトラメチルアンモニウム塩、テトラエチルアンモニウム塩等を挙げることができる。

【0018】一般式(3)で表される化学構造の好ましい具体例としては、2-スルホ-1, 4-フェニレンビニレン、2-スルホメチル-1, 4-フェニレンビニレン、2-(2'-スルホエチル)-1, 4-フェニレンビニレン、2-(3'-スルホプロピル)-1, 4-フェニレンビニレン、2-(4'-スルホブチル)-1, 4-フェニレンビニレン、2-(5'-スルホペンチル)-1, 4-フェニレンビニレン、2-(6'-スルホヘキシル)-1, 4-フェニレンビニレン、2-(7'-スルホヘプチル)-1, 4-フェニレンビニレン、2-(8'-スルホオクチル)-1, 4-フェニレンビニレン、2-(9'-スルホノニル)-1, 4-フェニレンビニレン、2-(10'-スルホデシル)-1, 4-フェニレンビニレン、2-スルホメトキシ-

1, 4-フェニレンビニレン、2-(2'-スルホエトキシ)-1, 4-フェニレンビニレン、2-(3'-スルホプロボキシ)-1, 4-フェニレンビニレン、2-(4'-スルホブトキシ)-1, 4-フェニレンビニレン、2-(5'-スルホペンチルオキシ)-1, 4-フェニレンビニレン、2-(6'-スルホヘキシルオキシ)-1, 4-フェニレンビニレン、2-(7'-スルホヘプチルオキシ)-1, 4-フェニレンビニレン、2-(8'-スルホオクチルオキシ)-1, 4-フェニレンビニレン、2-(9'-スルホノニルオキシ)-1, 4-フェニレンビニレン、2-(10'-スルホデシルオキシ)-1, 4-フェニレンビニレン、5-メチル-2-スルホ-1, 4-フェニレンビニレン、6-メチル-2-スルホ-1, 4-フェニレンビニレン、5-エチル-2-スルホ-1, 4-フェニレンビニレン、5-ヘキシル-2-スルホ-1, 4-フェニレンビニレン、5-メトキシ-2-スルホ-1, 4-フェニレンビニレン、5-エトキシ-2-スルホ-1, 4-フェニレンビニレン、2-メチル-5-(2'-スルホエチル)-1, 4-フェニレンビニレン、2-メトキシ-5-(2'-スルホエチル)-1, 4-フェニレンビニレン、2-メチル-5-(3'-スルホプロピル)-1, 4-フェニレンビニレン、2-メトキシ-5-(3'-スルホプロピル)-1, 4-フェニレンビニレン、2-メチル-5-(2'-スルホエトキシ)-1, 4-フェニレンビニレン、2-メトキシ-5-(2'-スルホエトキシ)-1, 4-フェニレンビニレン、2-メチル-5-(3'-スルホプロボキシ)-1, 4-フェニレンビニレン、2-メトキシ-5-(3'-スルホプロボキシ)-1, 4-フェニレンビニレン等、もしくはそのリチウム塩、ナトリウム塩、アンモニウム塩、メチルアンモニウム塩、エチルアンモニウム塩、ジメチルアンモニウム塩、ジエチルアンモニウム塩、トリメチルアンモニウム塩、トリエチルアンモニウム塩、テトラメチルアンモニウム塩、テトラエチルアンモニウム塩等を挙げることができる。

【0019】一般式(4)で表される化学構造の好ましい具体例としては、2-スルホ-1, 4-イミノフェニレン、2-スルホメチル-1, 4-イミノフェニレン、2-(2'-スルホエチル)-1, 4-イミノフェニレン、2-(3'-スルホプロピル)-1, 4-イミノフェニレン、2-(4'-スルホブチル)-1, 4-イミノフェニレン、2-(5'-スルホペンチル)-1, 4-イミノフェニレン、2-(6'-スルホヘキシル)-1, 4-イミノフェニレン、2-(7'-スルホヘプチル)-1, 4-イミノフェニレン、2-(8'-スルホオクチル)-1, 4-イミノフェニレン、2-(9'-スルホノニル)-1, 4-イミノフェニレン、2-(10'-スルホデシル)-1, 4-イミノフェニレン、3-メチル-2-スルホ-1, 4-イミノフェニレン、5-

ーメチル-2-スルホ-1, 4-イミノフェニレン、6-メチル-2-スルホ-1, 4-イミノフェニレン、5-エチル-2-スルホ-1, 4-イミノフェニレン、5-ヘキシル-2-スルホ-1, 4-イミノフェニレン、5-メトキシ-2-スルホ-1, 4-イミノフェニレン、5-エトキシ-2-スルホ-1, 4-イミノフェニレン、2-スルホ-N-メチル-1, 4-イミノフェニレン、2-スルホ-N-エチル-1, 4-イミノフェニレン等、もしくはそのリチウム塩、ナトリウム塩、アンモニウム塩、メチルアンモニウム塩、エチルアンモニウム塩、ジメチルアンモニウム塩、ジエチルアンモニウム塩、トリメチルアンモニウム塩、トリエチルアンモニウム塩、テトラメチルアンモニウム塩、テトラエチルアンモニウム塩等を挙げることができる。

【0020】一般式(5)で表される化学構造の好ましい具体例としては、N-スルホメチル-1, 4-イミノフェニレン、N-(2'-スルホエチル)-1, 4-イミノフェニレン、N-(3'-スルホプロピル)-1, 4-イミノフェニレン、N-(4'-スルホブチル)-1, 4-イミノフェニレン、N-(5'-スルホペンチル)-1, 4-イミノフェニレン、N-(6'-スルホヘキシル)-1, 4-イミノフェニレン、N-(7'-スルホヘプチル)-1, 4-イミノフェニレン、N-(8'-スルホオクチル)-1, 4-イミノフェニレン、N-(9'-スルホノニル)-1, 4-イミノフェニレン、N-(10'-スルホデシル)-1, 4-イミノフェニレン、2-メチル-N-スルホメチル-1, 4-イミノフェニレン、3-メチル-N-スルホメチル-1, 4-イミノフェニレン、2, 3-ジメチル-N-スルホメチル-1, 4-イミノフェニレン、2, 5-ジメチル-N-スルホメチル-1, 4-イミノフェニレン、2, 6-ジメチル-N-スルホメチル-1, 4-イミノフェニレン、2-メトキシ-N-スルホメチル-1, 4-イミノフェニレン、2, 5-ジメトキシ-N-スルホメチル-1, 4-イミノフェニレン等、もしくはそのリチウム塩、ナトリウム塩、アンモニウム塩、メチルアンモニウム塩、エチルアンモニウム塩、ジメチルアンモニウム塩、ジエチルアンモニウム塩、トリメチルアンモニウム塩、トリエチルアンモニウム塩、テトラメチルアンモニウム塩、テトラエチルアンモニウム塩等を挙げることができる。

【0021】一般式(6)で表される化学構造の好ましい具体例としては、1-スルホメチルピロール-2, 5-ジイル、1-(2'-スルホエチル)ピロール-2, 5-ジイル、1-(3'-スルホプロピル)ピロール-2, 5-ジイル、1-(4'-スルホブチル)ピロール-2, 5-ジイル、1-(5'-スルホペンチル)ピロール-2, 5-ジイル、1-(6'-スルホヘキシル)ピロール-2, 5-ジイル、1-(7'-スルホヘプチル)ピロール-2, 5-ジイル、1-(8'-スルホオ

クチル)ピロール-2, 5-ジイル、1-(9'-スルホノニル)ピロール-2, 5-ジイル、1-(10'-スルホデシル)ピロール-2, 5-ジイル等、もしくはそのリチウム塩、ナトリウム塩、アンモニウム塩、メチルアンモニウム塩、エチルアンモニウム塩、ジメチルアンモニウム塩、ジエチルアンモニウム塩、トリメチルアンモニウム塩、トリエチルアンモニウム塩、テトラメチルアンモニウム塩、テトラエチルアンモニウム塩等を挙げることができる。

【0022】一般式(7)で表される化学構造の好ましい具体例としては、9-スルホメチルカルバゾール-2, 7-ジイル、9-(2'-スルホエチル)カルバゾール-2, 7-ジイル、9-(3'-スルホプロピル)カルバゾール-2, 7-ジイル、9-(4'-スルホブチル)カルバゾール-2, 7-ジイル、9-(5'-スルホペンチル)カルバゾール-2, 7-ジイル、9-(6'-スルホヘキシル)カルバゾール-2, 7-ジイル、9-(7'-スルホヘプチル)カルバゾール-2, 7-ジイル、9-(8'-スルホオクチル)カルバゾール-2, 7-ジイル、9-(9'-スルホノニル)カルバゾール-2, 7-ジイル、9-(10'-スルホデシル)カルバゾール-2, 7-ジイル等、もしくはそのリチウム塩、ナトリウム塩、アンモニウム塩、メチルアンモニウム塩、エチルアンモニウム塩、ジメチルアンモニウム塩、ジエチルアンモニウム塩、トリメチルアンモニウム塩、トリエチルアンモニウム塩、テトラメチルアンモニウム塩、テトラエチルアンモニウム塩等を挙げることができる。

【0023】前記、分子内にドーパント能を持つブレンステッド酸基を有する自己ドーパ型導電性高分子としてより好ましくは、一般式(1)～(7)で表される自己ドーパ型導電性高分子のミクロゲルを含む分散体が挙げられる。一般式(1)～(7)で表される化学構造は、通常、重合体の全繰返し単位の100モル%～5モル%、好ましくは100モル%～30モル%、更に好ましくは100モル%～50モル%の範囲であり、これらの化学構造のうちの少なくとも2種を含む共重合体であってもよい。また、他の $\pi$ 共役系化学構造からなる繰返し単位を含む共重合体であってもよく、2種～5種の繰返し単位からなる共重合体組成であってもよい。上記の一般式(1)～(7)で表される化学構造以外の $\pi$ 共役系化学構造の具体例としては、フェニレン、ピロリレン、チエニレン、ビニレン、アセチレン、イミノフェニレン、イソチアナフテニレン、フリレン、カルバゾリレンおよびそれらの置換誘導体二価基が挙げられるが、これらに限定されず重合体主鎖中で $\pi$ 共役構造をとり得る化学構造であればよい。なお、本発明において、「繰返し単位を含む共重合体」とは、必ずしもその単位を連続して含む共重合体に限定されず、 $\pi$ 共役系主鎖に基づく所望の導電性が発現される限りにおいてランダムコポ



リマーのように不規則、不連続に含む場合も包含している。

【0024】本発明に用いられる自己ドーブ型導電性高分子の分子量は、構成する繰返し単位の化学構造によって異なるため一概に規定することはできないが、本発明の目的に適うものであればよく特に限定されない。通常、主鎖を構成する繰返し単位数（重合度）によって表せば、通常、5～2000、好ましくは10～1000の範囲の重合度のものが挙げられる。

【0025】本発明に用いられるブレステッド酸基を有する $\pi$ 共役系導電性高分子の特に好ましい具体例として、

i) 一般式(1)で表される化学構造の一例である5-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイルの重合体、および/またはそのリチウム塩、ナトリウム塩、アンモニウム塩、トリエチルアンモニウム塩、

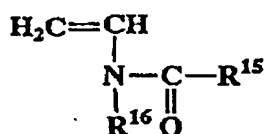
ii) 一般式(1)で表される化学構造の一例である5-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイルを80モル%以上含有するランダムコポリマー、ポリ(5-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル-co-イソチアナフテン-1, 3-ジイル)、および/またはそのリチウム塩、ナトリウム塩、アンモニウム塩、トリエチルアンモニウム塩、

iii) 一般式(2)で表される化学構造の一例である3-(3'-スルホプロピル)チオフェン-2, 5-ジイルの重合体、および/またはそのリチウム塩、ナトリウム塩、アンモニウム塩、トリエチルアンモニウム塩、

iv) 一般式(4)で表される化学構造の一例である2-スルホ-1, 4-イミノフェニレンを50モル%以上含有するランダムコポリマー、ポリ(2-スルホ-1, 4-イミノフェニレン-co-1, 4-イミノフェニレン)、および/またはそのリチウム塩、ナトリウム塩、アンモニウム塩、トリエチルアンモニウム塩を挙げることができる。

【0026】本発明にかかわるN-ビニルカルボン酸アミド系ポリマーは、一般式(8)

【化8】



(式中、 $\text{R}^{15}$ 、 $\text{R}^{16}$ は互いに独立して水素、メチル基、エチル基、プロピル基またはイソプロピル基を表す)で表されるN-ビニルカルボン酸アミドを主成分とする単量体から得られる高分子である。一般式(8)で表されるN-ビニルカルボン酸アミドとしてより具体的には、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド、N-メチル-N-ビニルホルムアミドおよびN-メチル-N-ビニルアセトアミド等が挙げられ、この中で特に好

ましくはN-ビニルアセトアミドである。また、N-ビニルカルボン酸アミド系ポリマーは、アクリル酸の繰返し構造単位を1～50モル%含む共重合体もしくはアクリル酸アルカリ金属塩を含む共重合体であってもよい。

【0027】本発明にかかわるN-ビニルカルボン酸アミド系ポリマーとしてのN-ビニルカルボン酸アミド系重合体またはN-ビニルカルボン酸アミドとアクリル酸との共重合体の分子量は、目的とする導電性高分子複合体の形状によって異なるために一概に規定できないが、1,000～5,000,000が好ましく、より好ましくは10,000～4,000,000が望ましい。またN-ビニルカルボン酸アミド系ポリマーとしては、架橋剤の存在下に重合して得られた、架橋構造を有するN-ビニルカルボン酸アミド系重合体または架橋構造を有するN-ビニルカルボン酸アミドとアクリル酸との共重合体であってもよい。本発明の導電性高分子複合体において、均一な溶液もしくはエマルジョンとして使用する場合には、架橋構造のない、もしくは架橋構造の少ない可溶性のN-ビニルカルボン酸アミド系重合体またはN-ビニルカルボン酸アミドとアクリル酸との共重合体が好ましく、より機械的強度の要求される場合には、架橋密度の高い不溶性のN-ビニルカルボン酸アミド系重合体またはN-ビニルカルボン酸アミドとアクリル酸との共重合体の使用が望ましい。さらに可溶性のN-ビニルカルボン酸アミドとアクリル酸との共重合体と、不溶性のN-ビニルカルボン酸アミド系重合体または不溶性のN-ビニルカルボン酸アミドとアクリル酸との共重合体とを混合して用いることもできる。

【0028】本発明の導電性高分子複合体の製造にかかわる溶媒としては、自己ドーブ型導電性高分子と、N-ビニルカルボン酸アミド系ポリマーまたはN-ビニルカルボン酸アミドとアクリル酸もしくはアクリル酸アルカリ金属塩との共重合体との双方を溶解する溶媒であれば特に制限されるものではない。また自己ドーブ型導電性高分子を溶解する溶媒とN-ビニルカルボン酸アミド系ポリマーまたはN-ビニルカルボン酸アミドとアクリル酸もしくはそのアルカリ金属塩との共重合体を溶解する異なる溶媒との混合溶媒でもよい。なお、不溶性のN-ビニルカルボン酸アミド系ポリマーまたはN-ビニルカルボン酸アミドとアクリル酸もしくはそのアルカリ金属塩との共重合体を使用する場合は、自己ドーブ型導電性高分子を溶解する溶媒が不溶性のN-ビニルカルボン酸アミド系ポリマーまたはN-ビニルカルボン酸アミドとアクリル酸もしくはそのアルカリ金属塩との共重合体を膨潤させ得る溶媒であれば特に制限されるものではない。

【0029】より具体的には、水；メタノール、エタノール、プロピルアルコール、イソプロパノール、アリルアルコール、イソアミルアルコール、イソブチルアルコ

ール、ベンジルアルコール、フェノール等の一価アルコール；エチレングリコール、トリメチレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、プロピレングリコール等の二価アルコール；グリセリン等の三価アルコール；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどの炭酸エステル類；クロロホルム、塩化メチレン等の塩素化炭化水素；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；1, 4-ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類；アセトニトリル等のニトリル類；ホルムアミド、N-メチルアセトアミド等のアミド類；酢酸等の有機酸；ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン等が挙げられ、より好ましくは、水または水と前記有機溶媒との混合溶媒が好ましい。

【0030】以下、本発明の導電性高分子複合体を製造する方法について述べる。N-ビニルカルボン酸アミド系ポリマーには、水等に可溶性で直鎖構造を有するN-ビニルカルボン酸アミド系重合体と架橋構造を有する不溶性のN-ビニルカルボン酸アミド系重合体が知られており、更に同様に可溶性および不溶性のN-ビニルカルボン酸アミドとアクリル酸との共重合体が知られている。

【0031】導電性高分子複合体は、混合順序は自由であるが、例えば自己ドープ型導電性高分子を溶解した溶液に、可溶性のN-ビニルカルボン酸アミド系重合体またはN-ビニルカルボン酸アミドとアクリル酸との共重合体を前記溶媒に溶解した溶液を撹拌しながらゆっくりと添加することによって製造される。この得られた導電性高分子複合体の溶液は回転塗布、流延塗布、ロール塗布、スプレー塗布、浸漬塗布、グラビア塗布等の方法によって、基材表面に塗布して薄い塗膜とするかあるいはこのようにして得た塗膜を剥離してフィルムとすることができる。

【0032】更に、可溶性のN-ビニルカルボン酸アミド系重合体またはN-ビニルカルボン酸アミドとアクリル酸との共重合体は、増粘作用があることが知られているが、自己ドープ型導電性高分子を添加することによって特異的にN-ビニルカルボン酸アミド系ポリマーの増粘性が増強されることから、N-ビニルカルボン酸アミド系重合体またはN-ビニルカルボン酸アミドとアクリル酸との共重合体と自己ドープ型導電性高分子とよりなる導電性高分子複合体は容易に高分子ゲル状態もしくは半固体状態にすることができる。この増粘性が増強される特徴により、少量のN-ビニルカルボン酸アミド系ポリマーを添加するだけで、効果的に自己ドープ型導電性高分子にN-ビニルカルボン酸アミド系ポリマーの機械的強度を付与できる。また、N-ビニルカルボン酸アミド系重合体溶液またはN-ビニルカルボン酸アミドとアクリル酸との共重合体水溶液の粘度は、pHによって影響を受けるが、自己ドープ型導電性高分子との導電性高分子複合体とすることによってもその増粘性はpHの影響

を受けなくなる。

【0033】これらの相乗効果によって、従来増粘性を期待するに必要とされてきたN-ビニルカルボン酸アミド系ポリマーの添加量を顕著に低減できることから、経済性が向上するとともに、種々の形状に加工可能な導電性ゲル複合体として利用できる。また架橋構造を有しミクロゲル構造を溶媒中で形成するN-ビニルカルボン酸アミド系ポリマーも均一分散体もしくは導電性ゲル複合体として利用できる。一方、架橋密度が高くもはや溶媒に不溶となったN-ビニルカルボン酸アミド系重合体またはN-ビニルカルボン酸アミドとアクリル酸との共重合体の粉体もしくは成形体に、自己ドープ型導電性高分子の溶液を吸液させることによって任意の形状の導電性ゲル複合体を製造することができる。すなわち予め所望の形状の型材（容器）を用意し、その中にN-ビニルカルボン酸アミド系重合体もしくはN-ビニルカルボン酸アミドとアクリル酸との共重合体の粉体を配し、自己ドープ型導電性高分子の溶液を添加吸液させ膨潤させることによって、容器の形状を正確に再現した形状の導電性ゲル複合体を製造することができる。

【0034】

【実施例】以下に本発明について実施例および比較例を用いて具体的に説明するが、これらは説明のための単なる例示であって、本発明はこれらに何ら限定されるものではない。

（自己ドープ型導電性高分子の製造）

（1）ポリ（5-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル）、（2）ポリ（5-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル）のアンモニウム塩、（3）共重合体であるポリ（5-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル-co-イソチアナフテン-1, 3-ジイル）（80モル%：20モル%）は、特開平7-48436号公報で開示されている方法に従って合成した。

（4）ポリ（3-（2'-スルホエチル）チオフェン-2, 5-ジイル）および

（5）ポリ（3-（4'-スルホブチル）チオフェン-2, 5-ジイル）は、Synthetic Metals誌、30巻、1989年、305-319頁記載の方法に従って合成した。（6）ポリ（3-（3'-スルホプロピル）チオフェン-2, 5-ジイル）は、J. Chem. Soc., Chem. Commun. 誌、1990年、1694-1695頁記載の方法に従って合成した。

【0035】（7）ポリ（3-（3'-スルホプロピル）ピロール-2, 5-ジイル）および

（8）ポリ（3-（4'-スルホブチル）ピロール-2, 5-ジイル）はChemistry of Materials誌、1巻、650-659頁記載の方法で合成したポリ（3-（3'-スルホプロピル）ピロール-2, 5-ジイル）およびポリ（3-（4'-スルホブ

チル)ピロール-2, 5-ジイル)のナトリウム塩をカチオン型イオン交換樹脂によりH形ポリマーに変換して調製した。

(9)ポリ(2-メトキシ-3-(3'-スルホプロピル)-1, 4-フェニレンビニレン)はUS特許5367041号記載の方法で製造した。共重合体である

(10)ポリ(2-スルホ-1, 4-イミノフェニレン-co-1, 4-イミノフェニレン)(50モル%:50モル%)は、J. Am. Chem. Soc. 誌、112巻、2800-2801頁(1990年)記載の方法に従って合成した。

(11)ポリ(N-(3'-スルホプロピル)-1, 4-イミノフェニレン)は、J. Chem. Soc., Chem. Commun. 誌、1990年、180-182頁記載の方法に従って合成したポリ(N-(3'-スルホプロピル)-1, 4-イミノフェニレン)のナトリウム塩をカチオン型イオン交換樹脂によりH形ポリマーに変換して調製した。

(12)ポリ(N-(3'-スルホプロピル)ピロール-2, 5-ジイル)は特開平5-117373号公報記載の方法で合成したポリ(N-(3'-スルホプロピル)ピロール-2, 5-ジイル)のナトリウム塩をカチオン型イオン交換樹脂によりH形ポリマーに変換して調製した。

(13)ポリ(9-(3'-スルホプロピル)カルバゾール-2, 7-ジイル)は、J. Electrochem. Soc. 誌1990年137巻180-182頁記載の方法に従って合成したポリ(9-(3'-スルホプロピル)カルバゾール-2, 7-ジイル)のナトリウム塩をカチオン型イオン交換樹脂によりH形ポリマーに変換して調製した。

【0036】(実施例1)可溶性のポリ(N-ビニルアセトアミド) GE-191(昭和電工(株)製)の0.9%(w/w)の水溶液0.5gを4.7gの蒸留水で希釈した後、ポリ(5-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル)の0.92%(w/w)水溶液9.8gを攪拌しながら混合したところ導電性高分子複合体の均一な水溶液が得られた。B型回転粘度計BLロータ(回転数30rpm、温度20℃)で粘度を測定したところ30cpsであった。上記の複合体水溶液中のポリ(N-ビニルアセトアミド)の濃度は0.01%(w/w)であり、この溶液粘度は0.5%(w/w)に相当する。前記、導電性高分子複合体水溶液3mlをガラス基板にスピン塗布することによってガラス表面に導電性高分子複合体薄膜が得られた。塗膜作成後その表面抵抗値を調べたところ、 $2.9 \times 10^5 \Omega/\square$ であった。また、図1に示す本塗布膜の可視近赤外吸光スペクトルによれば導電性高分子複合体に含まれる自己ドーピング型導電性高分子は脱ドーピングしていなかった。

【0037】(実施例2)可溶性のポリ(N-ビニルア

セトアミド) GE-191(昭和電工(株)製)の0.9%(w/w)の水溶液5.0gとポリ(5-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル)の0.92%(w/w)水溶液9.8gを攪拌しながら混合したところ流動性のないゼリー状の高分子ゲル複合体が得られた。高分子ゲル複合体のイオン伝導度は $1.3 \times 10^{-5} S/cm$ であった。

【0038】(実施例3)可溶性のN-ビニルアセトアミドとアクリル酸ナトリウムとの共重合体 GE-167(昭和電工(株)製)の0.45%(w/w)の水溶液0.5gを4.7gの蒸留水で希釈した後、ポリ(5-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル)の0.92%(w/w)水溶液9.8gを攪拌しながら混合したところ均一な水溶液が得られた。B型回転粘度計BLロータ(回転数30rpm、温度20℃)で粘度を測定したところ1500cpsであった。上記の複合体水溶液中のポリ(N-ビニルアセトアミド)の濃度は0.005%(w/w)であり、この溶液粘度は0.5%(w/w)に相当した。前記、導電性高分子複合体水溶液3mlをガラス基板にスピン塗布することによってガラス表面に導電性高分子複合体薄膜が得られた。塗膜作成後その表面抵抗値を調べたところ、 $3.5 \times 10^5 \Omega/\square$ であった。

【0039】(実施例4)不溶性のポリ(N-ビニルアセトアミド) NA-010(昭和電工(株)製)の白色粉末0.1gに(ポリ(5-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル)の0.92%(w/w)水溶液10.0gを加えたところポリ(N-ビニルアセトアミド)は自己ドーピング型導電性高分子の水溶液を吸収し暗青色の透明な高分子ゲルが得られた。高分子ゲル複合体のイオン伝導度は $1.2 \times 10^{-5} S/cm$ であった。

【0040】(実施例5)不溶性のポリ(N-ビニルアセトアミド) NA-010(昭和電工(株)製)の白色粉末50mgを1cm×1cm×5cmのガラス容器に入れた中にポリ(5-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル)の0.92%(w/w)水溶液5.0gを加えたところポリ(N-ビニルアセトアミド)は自己ドーピング型導電性高分子の水溶液を吸収し膨潤しガラス容器と同一の形状を有する暗青色の透明な高分子ゲルが得られた。高分子ゲル複合体のイオン伝導度は $1.2 \times 10^{-5} S/cm$ であった。

【0041】(実施例6)実施例1において、ポリ(5-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル)の代わりにポリ(5-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル)の水溶液に、1N-アンモニア水を加えてpHを5.0に調整し、スルホン酸基の $H^+$ の一部を $NH_4^+$ に交換して調製したポリ(5-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル)のアンモニウム塩を用いた以外は実施例1と同様にして均一な導電性高分子複合体の水溶液を得た。上記、導電性高分子複合体水溶液3mlをガラス

基板にスピン塗布することによってガラス表面に導電性高分子複合体薄膜が得られた。塗膜作成後その表面抵抗値を調べたところ、 $3.4 \times 10^5 \Omega/\square$ であった。本塗布膜の可視近赤外吸光スペクトルは実施例1と同様に脱ドーピングしていなかった。

【0042】(実施例7) 実施例1において、ポリ(5-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル)の代わりに共重合体であるポリ(5-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル-co-イソチアナフテン-1, 3-ジイル)(80モル%:20モル%)を用いた以外は実施例1と同様にして均一な導電性高分子複合体の水溶液を得た。上記、導電性高分子複合体水溶液3mlをガラス基板にスピン塗布することによってガラス表面に導電性高分子複合体薄膜が得られた。塗膜作成後その表面抵抗値を調べたところ、 $2.1 \times 10^5 \Omega/\square$ であった。

【0043】(実施例8) 実施例1において、ポリ(5-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル)の代わりにポリ(3-(2'-スルホエチル)チオフェン-2, 5-ジイル)を用いた以外は実施例1と同様にして均一な導電性高分子複合体の水溶液を得た。上記、導電性高分子複合体水溶液3mlをガラス基板にスピン塗布することによってガラス表面に導電性高分子複合体薄膜が得られた。塗膜作成後その表面抵抗値を調べたところ、 $1.5 \times 10^6 \Omega/\square$ であった。また、図2に示した本塗布膜の可視近赤外吸光スペクトルによれば導電性高分子複合体に含まれる自己ドーパ型導電性高分子は脱ドーピングしていなかった。

【0044】(実施例9) 実施例1において、ポリ(5-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル)の代わりにポリ(3-(4'-スルホブチル)チオフェン-2, 5-ジイル)を用いた以外は実施例1と同様にして均一な導電性高分子複合体の水溶液を得た。上記、導電性高分子複合体水溶液3mlをガラス基板にスピン塗布することによってガラス表面に導電性高分子複合体薄膜が得られた。塗膜作成後その表面抵抗値を調べたところ、 $1.4 \times 10^6 \Omega/\square$ であった。本塗布膜の可視近赤外吸光スペクトルは実施例8と同様に脱ドーピングしていなかった。

【0045】(実施例10) 実施例1において、ポリ(5-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル)の代わりにポリ(3-(3'-スルホプロピル)チオフェン-2, 5-ジイル)を用いた以外は実施例1と同様にして均一な導電性高分子複合体の水溶液を得た。上記、導電性高分子複合体水溶液3mlをガラス基板にスピン塗布することによってガラス表面に導電性高分子複合体薄膜が得られた。塗膜作成後その表面抵抗値を調べたところ、 $1.6 \times 10^6 \Omega/\square$ であった。本塗布膜の可視近赤外吸光スペクトルは実施例8と同様に脱ドーピングしていなかった。

【0046】(実施例11) 実施例1において、ポリ

(5-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル)の代わりにポリ(3-(3'-スルホプロピル)ピロール-2, 5-ジイル)を用いた以外は実施例1と同様にして均一な導電性高分子複合体の水溶液を得た。上記、導電性高分子複合体水溶液3mlをガラス基板にスピン塗布することによってガラス表面に導電性高分子複合体薄膜が得られた。塗膜作成後その表面抵抗値を調べたところ、 $2.9 \times 10^6 \Omega/\square$ であった。

【0047】(実施例12) 実施例1において、ポリ(5-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル)の代わりにポリ(3-(4'-スルホブチル)ピロール-2, 5-ジイル)を用いた以外は実施例1と同様にして均一な導電性高分子複合体の水溶液を得た。上記、導電性高分子複合体水溶液3mlをガラス基板にスピン塗布することによってガラス表面に導電性高分子複合体薄膜が得られた。塗膜作成後その表面抵抗値を調べたところ、 $3.5 \times 10^6 \Omega/\square$ であった。

【0048】(実施例13) 実施例1において、ポリ(5-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル)の代わりにポリ(2-メトキシ-3-(3'-スルホプロピル)-1, 4-フェニレンビニレン)を用いた以外は実施例1と同様にして均一な導電性高分子複合体の水溶液を得た。上記、導電性高分子複合体水溶液3mlをガラス基板にスピン塗布することによってガラス表面に導電性高分子複合体薄膜が得られた。塗膜作成後その表面抵抗値を調べたところ、 $4.4 \times 10^5 \Omega/\square$ であった。

【0049】(実施例14) 実施例1において、ポリ(5-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル)の代わりにポリ(2-スルホ-1, 4-イミノフェニレン-co-1, 4-イミノフェニレン)(50モル%:50モル%)を用いた以外は実施例1と同様にして均一な導電性高分子複合体の水溶液を得た。上記、導電性高分子複合体水溶液3mlをガラス基板にスピン塗布することによってガラス表面に導電性高分子複合体薄膜が得られた。塗膜作成後その表面抵抗値を調べたところ、 $1.8 \times 10^6 \Omega/\square$ であった。

【0050】(実施例15) 実施例1において、ポリ(5-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル)の代わりにポリ(N-(3'-スルホプロピル)-1, 4-イミノフェニレン)を用いた以外は実施例1と同様にして均一な導電性高分子複合体の水溶液を得た。上記、導電性高分子複合体水溶液3mlをガラス基板にスピン塗布することによってガラス表面に導電性高分子複合体薄膜が得られた。塗膜作成後その表面抵抗値を調べたところ、 $5.0 \times 10^6 \Omega/\square$ であった。

【0051】(実施例16) 実施例1において、ポリ(5-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル)の代わりにポリ(N-(3'-スルホプロピル)ピロール-2, 5-ジイル)を用いた以外は実施例1と同様にして均一な導電性高分子複合体の水溶液を得た。上記、導電

性高分子複合体水溶液3mlをガラス基板にスピン塗布することによってガラス表面に導電性高分子複合体薄膜が得られた。塗膜作成後その表面抵抗値を調べたところ、 $5.5 \times 10^6 \Omega/\square$ であった。

【0052】(実施例17) 実施例1において、ポリ(5-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル)の代わりに、ポリ(9-(3'-スルホプロピル)カルバゾール-2, 7-ジイル)を用いた以外は実施例1と同様にして均一な導電性高分子複合体の水溶液を得た。上記、導電性高分子複合体水溶液3mlをガラス基板にスピン塗布することによってガラス表面に導電性高分子複合体薄膜が得られた。塗膜作成後その表面抵抗値を調べたところ、 $6.3 \times 10^6 \Omega/\square$ であった。

【0053】(実施例18) 実施例1の方法で調製した導電性高分子複合体水溶液3mlをポリエチレンテレフタレートフィルム(サイズ:  $10\text{cm} \times 10\text{cm} \times 100\mu\text{m}$ )にバーコート塗布することによって表面に導電性高分子複合体薄膜が得られた。塗膜作成後その表面抵抗値を調べたところ、 $2.6 \times 10^5 \Omega/\square$ であった。

【0054】(実施例19) [ポリ(5-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル-co-イソチアナフテン-1, 3-ジイル)(75モル%: 25モル%)の化学構造を有するマイクロゲル分散体とポリ(N-ビニルアセトアミド)の導電性高分子複合体の製造方法] 特開平8-3156号公報に開示されている方法に従い製造した、1, 3-ジヒドロイソチアナフテン-5-スルホン酸ナトリウム1.4gと塩化第二鉄8.0gとの混合物中に、水1.0g、1, 4-ジオキサン2.0gおよび1, 3-ジヒドロイソチアナフテン0.34gの混合物を激しく振盪して加え撹拌した。30分後に得られた黒色の反応混合物を、水200ml、およびアセトン40mlでよく洗い、乾燥して1.7gの黒色粉末を得た。この黒色粉末を100mlの0.1N NaOHに良く撹拌しながら溶解し、沈殿物を除去した後、酸型のイオン交換樹脂でイオン交換することによって目的とする導電性高分子を含むマイクロゲル水分散体(pH=1.9)を得た。マイクロゲル分散体の導電性高分子水溶液を蒸発乾固し、得られたポリマー固体を分取、そして中和滴定により共重合体の一般式(1)中のスルホン酸置換した構造単位の高分子率を求めた。その結果、0.65(65モル%)であった。

【0055】更に、他の物性として重量平均分子量は7700、電気伝導度は $2\text{S}/\text{cm}$ であった。マイクロゲル分散系水溶液を0.1 $\mu\text{m}$ と0.2 $\mu\text{m}$ の孔径を有するメンブランフィルターで各々濾過することで、0.1~0.2 $\mu\text{m}$ のマイクロゲルの存在割合を求めたところ、その存在率は73%であった。上記、マイクロゲル分散系水溶液を実施例1の(5-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル)の0.92%(w/w)水溶液の代わりに用いた以外は実施例1と同様にして均一な導電性高分子

複合体の水溶液を得た。上記、導電性高分子複合体水溶液3mlをガラス基板にスピン塗布することによってガラス表面に導電性高分子複合体薄膜が得られた。塗膜作成後その表面抵抗値を調べたところ、 $1.2 \times 10^5 \Omega/\square$ であった。

【0056】(実施例20)

[ポリ(5-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル-co-5'-メトキシイソチアナフテン-1, 3-ジイル)(79モル%: 21モル%)の化学構造を有するマイクロゲル分散体とポリ(N-ビニルアセトアミド)との導電性高分子複合体の製造方法] 1, 3-ジヒドロイソチアナフテン-5-スルホン酸ナトリウム9.0gと塩化第二鉄40.0gとの混合物中に、水5.0g、1, 4-ジオキサン10.0gおよび5'-メトキシ-1, 3-ジヒドロイソチアナフテン0.70gの混合物を激しく振盪して加え撹拌した。30分後に得られた黒色の反応混合物を、水1000mlで良く洗い不溶物を500mlの0.1N NaOHに良く撹拌しながら溶解した。続いて沈殿物を除去した後、酸型のイオン交換樹脂でイオン交換することによって目的とする導電性高分子を含む水分散体(pH=1.9)を得た。実施例1と同様の方法で測定した共重合体の一般式(1)で示されるスルホン酸置換構造単位の高分子率は0.79(79モル%)であった。その他の物性として、重量平均分子量は7600、電気伝導度は $1.8\text{S}/\text{cm}$ であった。実施例1と同様の方法で0.1~0.2 $\mu\text{m}$ のマイクロゲルの存在割合を求めたところその存在率は48%であった。上記、マイクロゲル分散系水溶液を実施例1の(5-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル)の0.92%(w/w)水溶液の代わりに用いた以外は実施例1と同様にして均一な導電性高分子複合体の水溶液を得た。上記、導電性高分子複合体水溶液3mlをガラス基板にスピン塗布することによってガラス表面に導電性高分子複合体薄膜が得られた。塗膜作成後その表面抵抗値を調べたところ、 $1.5 \times 10^5 \Omega/\square$ であった。

【0057】(実施例21)

[ポリ(3-(3'-スルホプロピル)チオフェン-2, 5-ジイル-co-チオフェン-2, 5-ジイル)の化学構造を有するマイクロゲル分散体とポリ(N-ビニルアセトアミド)との導電性高分子複合体の製造方法] 3-(3'-チエニル)-プロパンスルホン酸ナトリウム8.0gと塩化第二鉄40.0gとの混合物中に、水5.0g、1, 4-ジオキサン10.0gおよびチオフェン0.74gの混合物を激しく振盪して加え撹拌した。30分後に得られた黒色の反応混合物を、水1000mlでよく洗い不溶物を500mlの0.1N NaOHに良く撹拌しながら溶解した。続いて沈殿物を除去した後、酸型のイオン交換樹脂でイオン交換することによって目的とする導電性高分子を含む水分散体(pH=1.9)を得た。実施例1と同様の方法で測定した共重

合体のスルホン酸置換構造単位のもル分率は0.75(75モル%)であった。その他の物性として、重量平均分子量は9200、電気伝導率は1.5S/cmであった。実施例1と同様の膜厚過分別による方法で0.1~0.2 $\mu$ mのマイクロゲルの存在割合を求めたところその存在率は32%であった。上記、マイクロゲル分散系水溶液を実施例1の(5-スルホイソチアナフテン-1,3-ジイル)の0.92%(w/w)水溶液の代わりに用いた以外は実施例1と同様にして均一な導電性高分子複合体の水溶液を得た。上記、導電性高分子複合体水溶液3mlをガラス基板にスピン塗布することによってガラス表面に導電性高分子複合体薄膜が得られた。塗膜作成後その表面抵抗値を調べたところ、 $1.0 \times 10^6 \Omega/\square$ であった。

【0058】(比較例1)実施例1における可溶性のポリ(N-ビニルアセトアミド)GE-191(昭和電工(株)製)の0.9%(w/w)の水溶液0.5gの代わりに蒸留水0.5gを用いること以外は実施例1と同様の操作を行い導電性高分子水溶液が得られた。前記、導電性高分子水溶液3mlをガラス基板にスピン塗布することによってガラス表面に導電性高分子の薄膜が得られた。塗膜作成後その表面抵抗値を調べたところ、 $2.5 \times 10^5 \Omega/\square$ であった。本塗布膜の可視近赤外吸光スペクトルを図3に示す。

【0059】(比較例2)実施例1における可溶性のポリ(N-ビニルアセトアミド)GE-191(昭和電工(株)製)の代わりに、ポリビニルアルコール(和光純薬(株)製)を用いること以外は実施例1と同様の操作を行い導電性高分子の複合体水溶液が得られた。前記、導電性高分子の複合体水溶液3mlをガラス基板にスピン塗布することによってガラス表面に導電性高分子複合体の薄膜が得られた。塗膜作成後その表面抵抗値を調べたところ、 $3.5 \times 10^9 \Omega/\square$ であった。また、図4に示す本塗布膜の可視近赤外吸光スペクトルによれば導電性高分子複合体に含まれる自己ドーピング型導電性高分子は脱ドーピングしていた。

【0060】(比較例3)実施例8における可溶性のポリ(N-ビニルアセトアミド)GE-191(昭和電工(株)製)の代わりに、ポリビニルアルコール(和光純薬(株)製)を用いること以外は実施例8と同様の操作を行い導電性高分子の複合体水溶液が得られた。前記、導電性高分子の複合体水溶液3mlをガラス基板にスピン塗布することによってガラス表面に導電性高分子複合体の薄膜が得られた。塗膜作成後その表面抵抗値を調べたところ、 $1.5 \times 10^{10} \Omega/\square$ であった。また、図5に示す本塗布膜の可視近赤外吸光スペクトルによれば導電性高分子複合体に含まれる自己ドーピング型導電性高分子は脱ドーピングしていた。水溶液のpHは、ガラス

電極式水素イオン濃度計pH METER F-13((株)堀場製作所製)にて測定した。また塗布膜の表面抵抗は、スピンナー1H-III(協栄セミコンダクター(株)製)を用いて、水溶液をガラス基板に1500rpmで回転塗布し、膜厚0.02 $\mu$ mの導電性被膜を作製し、この塗布膜の表面抵抗を表面抵抗測定器メダレスタMODEL HT-301(シンド静電気(株)製)にて測定した値である。溶液の粘度はB型回転粘度計BLロータ(トキメック(株)製)を使用した。高分子ゲル複合体のイオン伝導性は、FREQUENCY RESPONSE ANALYZER 5020(HFエレクトロニック インストルメント(株)社製)とポテンシオガルバノスタットHA501(北斗電工(株)社製)を組み合わせ測定した。ガラス塗布膜の可視近赤外吸光スペクトルは、自記分光光度計U-3500(日立製作所(株)製)を使用して測定した。

#### 【0061】

【発明の効果】分子内にドーパント能を持つブレンステッド基を有する自己ドーピング型導電性高分子が、親水性高分子の中でもポリ(N-ビニルアセトアミド)またはその共重合体などのN-ビニルカルボン酸アミド系ポリマーと複合体化することによって、自己ドーピング型導電性高分子が脱ドーピングすることなく初期の導電性を維持すると共に、更にそれ自体では機械的特性(柔軟性、可撓性、平滑性等)に乏しい自己ドーピング型導電性高分子の機械的特性を大幅に向上させることを見いだした。本発明の自己ドーピング型導電性高分子とポリ(N-ビニルアセトアミド)およびその共重合体などのN-ビニルカルボン酸アミド系ポリマーとの導電性高分子複合体は、塗布等の方法により高い導電性があり、かつ機械的特性に優れた導電性高分子複合体として、薄膜とすることができ、あるいはゲル状複合体とすることも可能であるので、種々の形状を有する成形品とすることができる。このため、導電性と形状の加工が要求される電極、センサー、エレクトロニクス表示素子、非線形光学素子、帯電防止材、アクチュエーターなど各種導電材料あるいは光学材料として幅広く利用できる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1で作成した導電性高分子複合体塗膜の可視近赤外吸光スペクトル図である。

【図2】 実施例8で作成した導電性高分子複合体塗膜の可視近赤外吸光スペクトル図である。

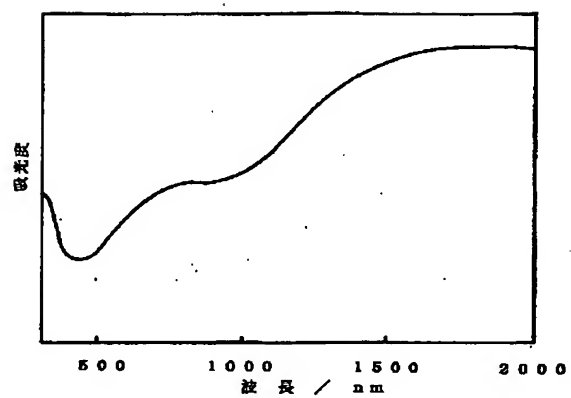
【図3】 比較例1で作成した導電性高分子塗膜の可視近赤外吸光スペクトル図である。

【図4】 比較例2で作成した導電性高分子複合体塗膜の可視近赤外吸光スペクトル図である。

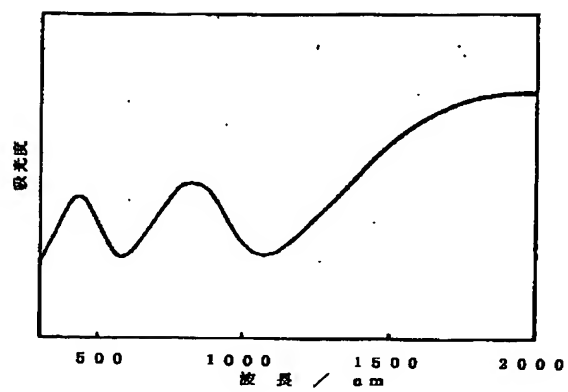
【図5】 比較例3で作成した導電性高分子複合体塗膜の可視近赤外吸光スペクトル図である。



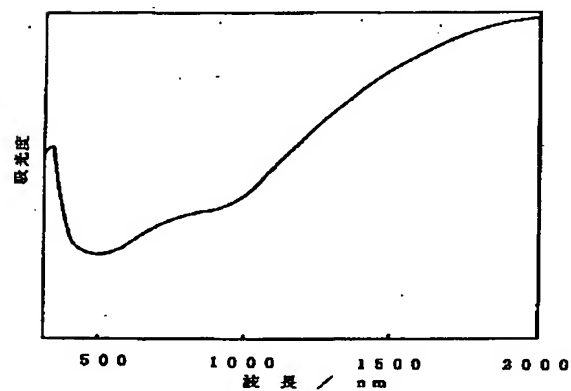
【図1】



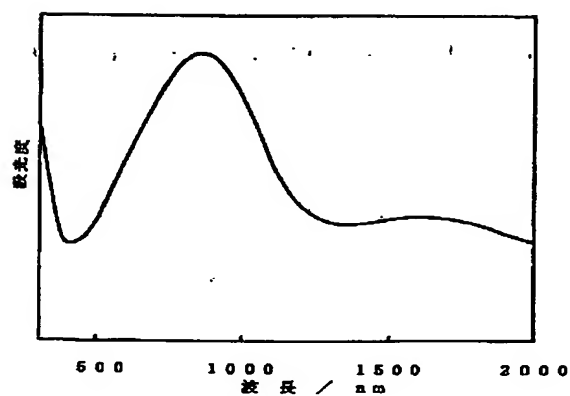
【図2】



【図3】



【図4】



【図5】

